Ueber die Einwirkung

von

Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid

auf zweiwerthige Phenole.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Wilhelm Knauer

aus Hannover.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1894.

Referent: Prof. Dr. **A. Michaelis.**

Seinen theuren Eltern

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0066

Einleitung.

Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Phenole wurde zuerst von E. Noack[1] eingehender untersucht. Er fand, dass die Einwirkung nicht sehr heftig unter reichlichem Entwickeln von Salzsäure stattfand. Als Product der Einwirkung erhielt er ein Gemsich von Mono- und Diphenylphosphorigsäurechlorid und einen neutralen Triphenylphosphorigsäureester, und zwar auch dann, wenn er gleiche Moleküle Phenol und Phosphortrichlorid aufeinander einwirken liess. Noack nimmt hierbei an, dass die Reaction zuerst nach folgender Gleichung verläuft

$$PCl_3 + C_6H_5OH = PCl_2(OC_6H_5) + HCl.$$

Das so entstandene Monophenylphosphorigsäurechlorid setzt sich nun theilweise bei weiterem Erhitzen unter Abspaltung von Phosphortrichlorid in das zweifach phenylirte Chlorid und den neutralen Ester um.

$$5(PCl_2OC_6H_5) = PCl(OC_6H_5)_2 + P(OC_6H_5)_3 + 3PCl_3.$$

Durch Zugabe von Phosphortrichlorid zu dem neutralen Ester und nachfolgende Destillation konnte er eine Bildung von Chloriden nicht erzielen, sondern das Phosphortrichlorid destillirte glatt wieder ab. Es waren also das Phosphortrichlorid und der neutrale Ester die stabilen Verbindungen, in welche die intermediäten überzugehen strebten. Die Trennung der erhaltenen Producte gelang Noack erst

[1] Annal. 218, 85.

nach vielem Fractioniren und ging so bei 200—220° das Monophenylphosphorigsäurechlorid, 220—310° das Diphenylphosphorigsäurechlorid über, während als Endproduct der neutrale Ester in der über 360° siedenden Fraction enthalten war. Die so erhaltenen Chloride bilden stark lichtbrechende Flüssigkeiten und rauchen an der Luft stark. Mit Wasser zersetzen sie sich unter heftiger Reaction zu mono- und diphenylphosphoriger Säure. Beide Säuren waren äusserst unbeständig, nicht krystallisirbar und zerfielen nach kurzer Zeit in phosphorige Säure und Phenol. Der als dritter Körper erhaltene neutrale Ester war nicht krystallisirbar und zerfiel mit Wasser gleichfalls in phosphorige Säure und Phenol. Die Schwierigkeiten, mit denen Noack bei der Reindarstellung der drei erwähnten Verbindungen zu kämpfen hatte, verschwinden nach R. Anschütz[1] und Emery, wenn man unter vermindertem Druck destillirt.

Anschütz[2] und Emery stellten auch durch Einwirkung von Chlor auf das Phenylphosphorigsäuredichlorid nach einem speciell beschriebenen Verfahren ein Additionsproduct dar, und fanden, dass die entstandene Verbindung das erste Product der directen Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenol sei.

$$C_6H_5OH + PCl_5 = C_6H_5O.PCl_4 + HCl.$$

Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein zweiatomiges Phenol, und zwar auf Hydrochinon, behandelte zuerst Scheid[3] eingehender in seiner Abhandlung über „Beiträge zur Kenntniss des Benzochinons“. Er brachte zunächst 2 g Hydrochinon mit 3 g Phosphortrichlorid in der Kälte zusammen, und da er keine Einwirkung bemerkte, erhitzte er im Wasserbade mit umgekehrtem Kühler bis

---

[1] Annal. 239, 309.
[2] Annal. 239, 312.
[3] Annal. 218, 207.

zum Siedepunkte des Phosphortrichlorids. Bei dieser Temperatur begann nun eine mässig starke Entwickelung von Chlorwasserstoffgas. Als die Einwirkung aufgehört hatte und noch unverändertes Hydrochinon zu erkennen war, wurden noch 3 g Phosphorchlorür hinzugefügt und die Mischung allmählich im Wasserbade auf 90° und endlich einige Zeit auf 100° erhitzt, bis alles Hydrochinon gelöst war. Der Kühler wurde dann umgedreht und aus dem Wasserbade alles Flüchtige überdestillirt. So wurden annähernd 3 g unverändert gebliebenes Phosphortrichlorid wiedergewonnen, und es hatten also nur 3 g Phosphortrichlorid eingewirkt. Nachdem die letzten Spuren desselben im trockenen Kohlensäurestrome entfernt waren, stellte der Rückstand eine gleichförmig aussehende, dicke gelbliche Flüssigkeit dar. Die Analyse dieser Verbindung führte zu Zahlen, die in der Mitte zwischen denen lagen, die sich für die Formeln:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\O\,PCl_2\end{matrix} \text{ und } C_6H_4\begin{matrix}O\,PCl_2\\O\,PCl_2\end{matrix}$$

berechnen. Aus der Zusammensetzung des Productes und aus den bei der Einwirkung sich betheiligenden Mengen glaubte Scheid schliessen zu können, dass zunächst nur die eine Hydroxylgruppe des Hydrochinons unter Salzsäureentwicklung angegriffen würde nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}+PCl_3=C_6H_4\begin{matrix}OH\\O\,PCl_2\end{matrix}+HCl.$$

Dass aber dann durch andauernde Wärmeentwicklung in analoger Weise sich die zweite Hydroxylgruppe zu verändern beginnt, wie folgt

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\OP\,Cl_2\end{matrix}+PCl_3=C_6H_4\begin{matrix}OP\,Cl_2\\OP\,Cl_2\end{matrix}+HCl.$$

Eine Probe der Verbindung wurde mit Wasser zersetzt, wobei Erwärmung eintrat, sodann die gebildete Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des letzteren blieb eine weisse krystallinische Substanz zurück, welche chlor-

und phosphorfrei war und, nach einmaligem Sublimiren den Schmelzpunkt 169°, also den des Hydrochinons, besass. Dass der Körper diese Verbindung wirklich war, zeigte sich bei der Untersuchung seiner übrigen Eigenschaften, welche mit denen des Hydrochinons übereinstimmten. Ausser dem Hydrochinon war in der wässrigen Lösung nichts als Salzsäure und phosphorige Säure nachzuweisen. Es hatte also die Rückbildung des Hydrochinons durch Wasser aus den beiden gebildeten Verbindungen nach folgenden Gleichungen stattgefunden:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\OPCl_2\end{matrix} + 3H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + PO_3H_3 + 2HCl$$

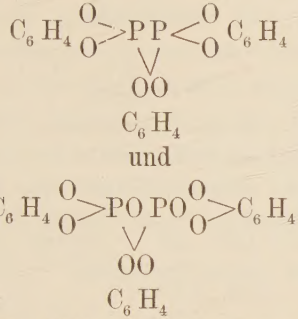
$$C_6H_4\begin{matrix}OPCl_2\\OPCl_2\end{matrix} + 6H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2PO_3H_3 + 4HCl.$$

Scheid gelang es also nicht, beim Hydrochinon zu bestimmten Resultaten zu kommen, und nahm ich daher auf Anregung des Herrn Professor Dr. Michaelis die Untersuchung der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf dieses Phenol wieder auf, wobei ich auch das Resorcin und Brenzcatechin in den Kreis der Untersuchungen zog und ebenso die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf diese Verbindungen untersuchte. Es gelang mir, bei Einwirkung von Phosphortrichlorid sowohl wie Phosphoroxychlorid auf Resorcin und Hydrochinon Verbindungen zu erhalten, in denen die beiden Wasserstoffatome der Hydroxylgruppe durch PCl_2 oder durch $POCl_2$ ersetzt waren. Dieselben sind sehr wohl charakterisirte und beim Hydrochinon feste, schön krystallisirende Substanzen. Beim Brenzcatechin wird dagegen eine ringförmige Verbindung erhalten, indem der Rest PCl bezw. P.OCl die beiden Wasserstoffatome der OH-Gruppen ersetzt

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + PCl_3 = C_6H_4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>POCl + 2HCl$$

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + POCl_3 = C_6H_4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>POCl + 2HCl.$$

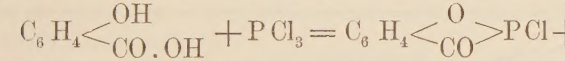
Ausserdem werden beim Brenzcatechin auch die neutralen Verbindungen erhalten



und

Die Substanzen bilden Verbindungen eines sechs- und eines fünfgliedrigen Ringes und entsprechen einem früher von Anschütz durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Salicylsäure dargestellten Körper.

Anschütz[1] und Emery fanden, dass hierbei die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen mit Chlor verbunden austraten und die Gruppe P Cl an den Salicylsäurerest gebunden wurde unter Freiwerden von 2 Molekülen Salzsäure:



Die entstandene Verbindung nannten sie Salicylphosphorigsäuremonochlorid. Dasselbe bildete einen aus krystallinischen Nadeln bestehenden Körper.

Im Folgenden gebe ich eine tabellarische Zusammenstellung der von mir erhaltenen Verbindungen. Ich habe dabei die Nomenclatur von A. Michaelis[2] angewandt, nach welcher aromatische Körper, in denen die Gruppe PCl_2 resp. $POCl_2$ an Sauerstoff gebunden ist, als o-Chlorphosphine oder o-Oxychlorphosphine bezeichnet werden. Die vorliegenden Derivate der zweiwerthigen Phenole müssen danach Di-o-Chlorphosphine, Di-o Oxychlorphosphine, secundäre o-Chlorphosphine und tertiäre o-Phosphine benannt werden.

---

[1] Annal. 239, 304.

[2] Berichte 1894, Heft 14.

Resorcin-Di-o-Chlorphosphin.	Hydrochinon-Di-o-Chlorphosphin.	Secundäres o-Chlorphosphin des Brenzcatechins.
$C_6H_4 \begin{matrix} OP\,Cl_2 \\ OP\,Cl_2 \end{matrix}$ Farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit. An der Luft stark rauchend. Geruch wie $P\,Cl_3$. Zersetzt sich energisch mit Wasser unter starker Erwärmung.	$C_6H_4 \begin{matrix} OP\,Cl_2 \\ OP\,Cl_2 \end{matrix}$ Fester krystallisirter, aus feinen Nadeln bestehender Körper. An der Luft zerfliessend. Löst sich in Wasser unter Erwärmung.	$C_6H_4 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > P\,Cl.$ Bei mittlerer Temperatur krystallinischer Körper. Sehr hygroskopisch. Zersetzt sich heftig mit Wasser unter Erwärmung. Tertiäres o-Phosphin des Brenzcatechins. $(C_6H_4O_2)_3P_2.$ Gelbliche dicke Flüssigkeit. Zersetzt sich mit Wasser nur langsam unter geringer Erwärmung.

Resorcin-Di-o-Oxychlorphosphin.	Hydrochinon-Di-o-Oxychlorphosphin.	Secundäres Brenzcatechin-o-Oxychlorphosphin.
$C_6H_4 \begin{matrix} O\,PO\,Cl_2 \\ O\,PO\,Cl_2 \end{matrix}$ Farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit. Raucht an der Luft. Mit Wasser zersetzt es sich unter Erwärmung.	$C_6H_4 \begin{matrix} O\,PO\,Cl_2 \\ O\,PO\,Cl_2 \end{matrix}$ Fester aus harten Krystallen bestehender Körper. An der Luft erst nach längerer Zeit zerfliessend. Löst sich in heissem Wasser, in kaltem erst nach einiger Zeit.	$C_6H_4 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > PO\,Cl$ Krystallinischer Körper. Sehr hygroskopisch. Zersetzt sich mit Wasser unter Erwärmung. Tertiäres o-Oxyphosphin. $(C_6H_4O_2)_3(PO)_2$ Zäher glasiger Körper. Verflüssigt sich beim Erwärmen. Reagirt mit kaltem Wasser nicht. Mit heissem Wasser zersetzt er sich.

Die den Di-o-chlorphosphinen und Di-o-Oxychlorphosphinen entsprechenden Säuren darzustellen, gelang mir nicht. Ebensowenig konnten aus den secundären Verbindungen Säuren dargestellt werden. Es bildeten sich in allen Fällen unter Freiwerden von Salzsäure und phosphoriger Säure oder Phosphorsäure, die Phenole zurück.

Aus den Hydrochinon- und Resorcin-Di-o-Oxychlorphosphinen liessen sich die Aethylester als nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten von eigenthümlichem Geruch darstellen, von der Formel:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} O\,PO\,(OC_2H_5)_2 \\ O\,PO\,(OC_2H_5)_2 \end{matrix}.$$

Experimenteller Theil.

I. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Resorcin.

Ich untersuchte zuerst das Verhalten der beiden Körper gegen einander im zugeschmolzenen Rohr. Zu diesem Zwecke wurden 14 g Phosphortrichlorid mit 11 g Resorcin zehn Stunden lang auf 150° erhitzt. Die angegebenen Verhältnisse waren gewählt, um zu der Verbindung $C_6H_4<^{OH}_{OPCl_2}$ zu gelangen. Gleichzeitig wurde ein zweites Rohr mit 28 g Phosphortrichlorid und 11 g Resorcin gefüllt und ebensolange auf 150° erhitzt, um so die Verbindung $C_6H_4<^{OPCl_2}_{OPCl_2}$ zu erhalten. Aus beiden Röhren entwich nach dem Erkalten und Oeffnen mit starkem Druck eine grosse Menge Salzsäure. Es musste also eine Einwirkung stattgefunden haben. Im ersten Rohr befand sich eine weisslich blasige Masse ohne bestimmte Structur. Sie löste sich weder in Alkohol, Aether, Wasser, noch verdünnten Säuren. Erst beim Kochen mit Natronlauge fand Lösung statt. Nach dem Erkalten schied sich nichts aus und erst beim Versetzen mit Säuren entstand unter Opalescenz ein geringer amorpher Niederschlag.

Das zweite Rohr enthielt eine gelbe blasige Masse,

auf deren Oberfläche sich ein rother phosphorartiger Beschlag fand. An der Luft entwickelte die Masse stark nach Phosphor riechende Dämpfe. Sie löste sich nur in Alkalien beim Erwärmen. Nach dem Versetzen mit Säuren nahm die alkalische Lösung eine röthliche Färbung an, und nach einiger Zeit schieden sich wenig amorphe Flocken ab.

Ein anderer Theil des Reactionsproductes wurde der trockenen Destillation unterworfen. Hierbei zersetzte sich der Inhalt des Kolbens unter Verkohlen, und das Destillat stellte eine rothbraune, stark nach Zersetzungsproducten riechende Flüssigkeit dar. Ein Versuch, das Destillat zu fractioniren, misslang, da es sich dabei gleichfalls zersetzte. Da es mir durch Erhitzen im eingeschlossenen Rohr nicht gelang, positive Resultate zu bekommen, so studirte ich die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Resorcin beim Erhitzen am Rückflusskühler, und zwar unter Anwendung eines Ueberschusses von Phosphortrichlorid, der auch R. Anschütz und O. Emery bei der Darstellung der Salicylphosphorigsäurechloride gute Dienste geleistet hatte.

Ein Vorversuch zeigte, dass Phosphortrichlorid und Resorcin in der Kälte nicht auf einander einwirken. Erst dann, wenn das Reactionsgemisch eine Temperatur von über 80° erreicht hatte, begann eine lebhafte Salzsäureentwickelung, unter allmählichem Auflösen des Resorcins. Ich beschickte nun drei Kolben mit folgenden Mengenverhältnissen:

I. 5 g Resorcin und 50 g Phosphortrichlorid
II. 10 „ „ „ 50 „ „
III. 20 „ „ „ 60 „ „

Die Kolben wurden dann mit Rückflusskühlern verbunden und 5—6 Stunden lang im Sandbade erhitzt. Nach dieser Zeit hatte die anfänglich starke Salzsäureentwickelung fast ganz aufgehört. Der Inhalt bestand bei I. aus einer fast farblosen Flüssigkeit; im Kolben II. fand sich eine gelblich gefärbte, dicke Flüssigkeit, und am Boden des Kolbens hatten sich weissliche Fäden abgesetzt.

Der Kolben III. enthielt eine zähe durchsichtige Masse, die sich ohne Erwärmen nicht aus dem Kolben entfernen liess. Der Inhalt sämmtlicher Kolben wurde dann durch einfache Destillation von dem überschüssigen Phosphortrichlorid befreit.

Im Kolben III. hinterblieb ein zäher blasiger Klumpen, der bei weiterem Erhitzen unter starkem Aufblähen und Braunfärbung sich zersetzte. Nun wurde die im Kolben II. enthaltene dickflüssige Masse destillirt. In der Vorlage sammelte sich eine geringe Menge einer wasserhellen Flüssigkeit an, während sich gleichzeitig an den Gefässwänden ein gelblicher Ueberzug bildete. Plötzlich zersetzte sich der Inhalt des Kolbens unter feuer- und explosionsartigen Erscheinungen und reichlicher Entwickelung von weissen, stark nach Phosphor riechenden Dämpfen. Das erhaltene Destillat war in so geringer Menge vorhanden, dass eine Fractionirung nicht ausführbar war. Zuletzt wurde der Rückstand des Kolbens I. der Destillation unterworfen, und zwar nahm ich hier, um die beobachtete Zersetzung möglichst zu verhüten, die Destillation im luftverdünnten Raume vor. Zuerst erhielt ich einige Tropfen einer hellen Flüssigkeit, die sich bei näherer Untersuchung als unverändertes Phosphortrichlorid erwies. Als sich dann die Temperatur schnell steigerte, wurde die Vorlage gewechselt. Bei 230—235° und 145 mm Druck ging dann eine klare farblose Flüssigkeit über. Der Kolbeninhalt stiess anfangs sehr stark und verwandelte sich schliesslich in eine gelbbraune blasige Masse, die sich plötzlich unter Explosionserscheinung entzündete und eine poröse Kohle hinterliess.

Da die Menge des erhaltenen Destillates nicht unbeträchtlich war, konnte ich schliessen, dass die Mengenverhältnisse von 1 : 10 wohl die ausgiebigsten seien. Auch lehrte mich dieser und folgende Versuche, dass man die Destillation, um eine Entzündung zu vermeiden, nur bis zu einer gewissen Grenze fortsetzen kann und etwa dann aufhören muss, wenn die aufsteigenden Blasen sehr grosslumig werden.

Den angewandten Mengeverhältnissen entsprechend, konnte ich vermuthen, dass sich die Verbindung $C_6H_4\begin{matrix}OPCl_2\\OPCl_2\end{matrix}$ gebildet hatte. Eine vorläufige Chlorbestimmung ergab folgende Resultate. Aus 0,7995 g Substanz erhielt ich, nachdem sie mit concentrirter Natronlauge zersetzt und längere Zeit erwärmt und darauf mit Salpetersäure angesäuert war, 1,3219 g Ag Cl, entsprechend einem Gehalt von 40,90 % Cl, während sich für die angegebene Verbindunge 45,50 % berechnen. Hätte sich eine Verbindung von der Formel $C_6H_4\begin{matrix}OH\\OPCl_2\end{matrix}$ gebildet, so würde auch für diese der gefundene Chlorgehalt mit den berechneten 33,6 % nicht stimmen. Ich konnte aber wohl annehmen, dass die zuerst erwähnte Verbindung vorlag, wenn auch noch stark verunreinigt. Desshalb wurde das Destillat im Vacuum unter Anwendung eines Capillarrohres fractionirt. Es zeigte sich hierbei, dass, wenn man durch das Capillarröhrchen trockene Luft eintreten lässt, die Fractionirung viel besser gelingt wie bei Anwendung von trockener Kohlensäure. Bei 240° und 56 mm Druck ging dann eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit über.

0,5885 g dieser Substanz gaben mit concentrirter Natronlauge zersetzt und darauf mit Salpetersäure stark angesäuert 1,0780 Ag Cl entsprechend 45,30 % Chlor.

0,4416 g Substanz gaben 0,8050 Ag Cl, entsprechend 45,06 % Chlor.

0,4167 g Substanz gaben 0,7667 Ag Cl, entsprechend 45,51 % Chlor.

Mehrere Phosphorbestimmungen, welche gleichfalls durch Zusetzen der Substanz mit Natronlauge und nachheriges Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure ausgeführt wurden, gaben widersprechende Resultate. Ich erhitzte deshalb die Substanz mit Kalk im langsamen Sauerstoffstrome und führte die Phosphorbestimmung in bekannter Weise aus.

0,2342 g Substanz gaben 0,1762 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 21,03 % Phosphor.

0,1928 g Substanz gaben 0,1419 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 20,53 Phosphor.

0,2135 g Substanz gaben 0,1564 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 20,46 Phosphor.

Berechnet für: $C_6H_4<^{OPCl_2}_{OPCl_2}$			Gefunden: I.	II.	III.
C_6	72	23,07 %			
H_4	4	1,28 „			
P_2	62	19,87 „	21,03 %	20,53 %	20,46 %
Cl_4	142	45,50 „	45,30 „	45,51 „	45,06 „
O_2	32	10,25 „			
	312	99,97 %			

Dem gefundenen Chlor- und Phosphorgehalt entsprechend, musste also die Verbindung $C_6H_4{}^{OPCl_2}_{OPCl_2}$ entstanden sein. Die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Resorcin war also in dieser Weise erfolgt:

$$C_6H_4{}^{OH}_{OH} + 2PCl_3 = C_6H_4{}^{OPCl_2}_{OPCl_2} + 2HCl.$$

Das o-Dichlorphosphin des Resorcins bildet eine farblose lichtbrechende Flüssigkeit, welche das specif. Gewicht 1,5696 bei 18° besitzt und bei 240° und 56 mm Druck siedet. Es raucht an der Luft. Um sein Verhalten gegen Wasser festzustellen, wurde es tropfenweise in eiskaltes Wasser gegeben. Die Tropfen fliessen am Boden des Gefässes zusammen und überziehen sich mit einer weisslichen Haut. Plötzlich beginnt dann unter starker Wärmeentwicklung die Einwirkung, wobei sich der Körper zuletzt klar im Wasser löst. Es war anzunehmen, dass sich hier, durch Austausch der Chloratome gegen Hydroxyl-

gruppen, die di-o-phosphinige Säure des Resorcins bilden würde nach der Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix}OP\,Cl_2\\OP\,Cl_2\end{matrix} + 4H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OP\,O_2H_2\\OP\,O_2H_2\end{matrix} + 4H\,Cl.$$

Einen Theil der wässrigen Lösung liess ich nun im Exsiccator über Schwefelsäure einige Tage stehen. Ein anderer Theil wurde direct auf dem Wasserbade eingedampft. In beiden Fällen schieden sich bräunlich gefärbte Krystalle ab, während die Mutterlauge nach und nach eine tiefrothe Farbe annahm.

Mach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser konnte ich die Krystalle fast farblos erhalten. Sie wurden dann auf dem Thonteller getrocknet. Der Schmelzpunkt lag bei 110—112°, entsprach also dem des Resorcins. Chlor wie Phosphor waren nicht nachzuweisen, und bei näherer Untersuchung stimmten auch die übrigen Eigenschaften des Körpers mit denen des Resorcins überein. Demnach hatte das Di-o-Chlorphosphin mit Wasser Resorcin zurückgebildet, neben phosphoriger Säure und Salzsäure nach folgender Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix}OP\,Cl_2\\OP\,Cl_2\end{matrix} + 6\,H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2\,PO_3H_3 + 4\,H\,Cl.$$

Diese Rückbildung konnte möglicherweise durch die bei der Zersetzung auftretende starke Temperaturerhöhung veranlasst sein. Ich verfuhr deshalb, um eine Erwärmung nach Möglichkeit zu vermeiden, auf folgende Weise.

I. Zu einer mit Eis gekühlten Lösung des Di-o-Chlorphosphins in Benzol fügte ich tropfenweise Wasser. Weder eine Einwirkung noch Wärmeentwickelung konnte wahrgenommen werden. Nachdem sich dann die Benzolschicht vom Wasser getrennt hatte, liess ich das Benzol über Schwefelsäure im luftverdünnten Exsiccator verdampfen. Nach einiger Zeit schieden sich nur wenig gefärbte Krystalle aus. Sie wurden umkrystallisirt und getrocknet. Bei näherer Untersuchung wurden sie als Resorcin erkannt. Ich untersuchte nun die stark nach

Salzsäure riechende wässrige Schicht. Bei gelinder Temperatur eingedampft färbte sie sich zuerst violett und dann dunkelroth. Darauf schieden sich rothgefärbte Krystalle aus, die einigemale aus Aether umkrystallisirt wurden. Die ätherische Lösung lieferte dann beim langsamen Verdunsten grosse hellbraun gefärbte Krystalle. Auch diese erwiesen sich bei näherer Untersuchung als Resorcin.

II. Ein leerer Exsiccator wurde halb mit Wasser gefüllt und ein Schälchen mit etwa 5 g Resorcin Di-o-Chlorphosphin hineingestellt. Anfangs bildeten sich stark nach Salzsäure riechende Nebel, die aber bald verschwanden. Nach einigen Tagen hatte sich fast der ganze Inhalt des Schälchens in eine rosa gefärbte Krystallmasse verwandelt.

Diese wurde auf dem Thonteller getrocknet und aus Aether umkrystallisirt. Ich erhielt dann fast farblose Krystalle, in denen weder Chlor noch Phosphor nachzuweisen war und welche die Eigenschaften des Resorcins zeigten.

II. Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Resorcin.

Vorversuche zeigten, dass Phosphoroxychlorid nicht energischer auf Resorcin einwirkt als Phosphortrichlorid. Brachte ich beide Körper im Reagensglase zusammen, so löste sich das Resorcin, zumal beim Schütteln, ziemlich schnell mit gelbbrauner Farbe. Eine Entwickelung von Salzsäure fand hierbei nicht statt. Die eigentliche Reaction zwischen beiden Körpern begann erst bei ca. 60° und liess sich leicht an der dann auftretenden starken Salzsäuregasentwickelung erkennen. Aller Wahrscheinlichkeit nach mussten bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Resorcin dieselben Verhältnisse obwalten, wie bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid. Ich liess deshalb 40 g Resorcin mit 160 g Phosphoroxychlorid in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben 5—6 Stunden lang auf dem Sandbade kochen. Anfangs entwichen grosse

Mengen Salzsäure, doch am Ende der Zeit fand kaum noch eine Entwickelung statt. Das überschüssige Phosphoroxychlorid wurde dann mittelst Kühler abdestillirt. Die Temperatur wurde hierbei bis zum Siedepunkt des Phosphoroxychlorids gesteigert und einige Zeit darauf erhalten, um möglichst alles unverändertes Phosphoroxychlorid zu entfernen. Der Rückstand bildete dann eine gelblich gefärbte dicke Flüssigkeit. Durch mehrere aufeinander folgende Darstellungen machte ich die Erfahrung, dass die erhaltene Menge dieses Rückstandes sehr von der Länge der Einwirkung des Phosphoroxychlorides abhängt. So erhielt ich bei 10—12 stündigem Kochen fast ein Viertel mehr Ausbeute wie früher bei 6stündigem Kochen.

Der Rückstand wurde nun im Vacuum unter Anwendung einer Capillare der weiteren Destillation unterworfen. Zuerst ging noch eine geringe Menge unverändertes Phosphoroxychlorid über, das durch Wechseln der Vorlage entfernt wurde; dann stieg das Thermometer schnell und bei einem Druck von 115 mm und 263° ging ziemlich constant eine klare lichtbrechende Flüssigkeit über. Den Endpunkt der Destillation erkennt man daran, dass sich im Fractionskolben, dessen Inhalt sich allmählich ganz schwarz färbt, unter starkem Aufblähen weissliche Dämpfe entwickeln. Beim Auftreten dieser Dämpfe muss man die Destillation sofort unterbrechen, da sich sonst plötzlich der Kolbeninhalt mit Explosionserscheinung entzündet. Das gewonnene Destillat wurde dann nochmals fractionirt und gab bei 75 mm Druck und 216° eine klare Flüssigkeit.

Die Chlorbestimmungen wurden, wie oben angegeben, mit concentrirter Natronlauge ausgeführt. Ich erhielt so folgende Resultate:

0,3703 g Substanz gaben 0,6173 Ag Cl, entsprechend 41,53 % Chlor.

0,4784 g Substanz gaben 0,7945 Ag Cl, entsprechend 41,07 % Chlor.

0,4381 g Substanz gaben 0,7403 Ag Cl, entsprechend 41,79 % Chlor.

Der Phosphor wurde auch hier durch Glühen der Substanz mit Kalk im langsamen Sauerstoffstrome bestimmt.

0,3218 g Substanz gaben 0.2123 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 18,39 % P.

0,2734 g Substanz gaben 0,1828 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 18,65 % P.

0,3406 g Substanz gaben 0,2226 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 18,23 % P.

Die gefundenen Zahlen führen zu der Formel $C_6H_4\begin{matrix}O\,PO\,Cl_2\\O\,PO\,Cl_2\end{matrix}$. Die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf Resorcin war also nach folgender Gleichung erfolgt:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}+2PO\,Cl_3=C_6H_4\begin{matrix}O\,PO\,Cl_2\\O\,PO\,Cl_2\end{matrix}+2H\,Cl.$$

	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_6	72	20,93 %			
H_4	4	1,16 „			
O_4	64	18.60 „			
P_2	62	18,02 „	18,39 %	18,65 %	18,23 %
Cl_4	142	41,28 „	41,53 „	41,07 „	41,59 „
	344	99,99 %.			

Das Di-o-Oxychlorphosphin des Resorcins ist eine klare, lichtbrechende ölige Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,643 bei 15°. Es siedet unter 75 mm Druck bei 216° und raucht stark an der Luft. Mit Wasser reagirt es energisch. Es konnte sich hierbei die Säure $C_6H_4\begin{matrix}O\,PO\,(OH)_2\\O\,PO\,(OH)_2\end{matrix}$ nach folgender Gleichung bilden:

$$C_6H_4\begin{matrix}O\,PO\,Cl_2\\O\,PO\,Cl_2\end{matrix}+4H_2O=C_6H_4\begin{matrix}O\,PO\,(HO)_2\\O\,PO\,(HO)_2\end{matrix}+4H\,Cl.$$

Doch war nach der Erfahrung bei der Einwirkung von Wasser auf das Di-o-Chlorphosphin des Resorcins nicht unwahrscheinlich, dass die Reaction unter Rückbildung des Resorcins verlaufen würde. Zur näheren Untersuchung liess

ich deshalb eine kleine Menge des Chlorids tropfenweise in ein mit eiskaltem Wasser gefülltes Gefäss fliessen. Eine Reaction war kaum wahrzunehmen, wenn genügend gekühlt wurde. Die Tropfen fliessen am Boden des Gefässes zusammen und lösen sich beim Schütteln allmählich klar auf. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und dann zur Krystallisation in einen luftverdünnten Exsiccator gebracht. Nach einiger Zeit hatten sich schwach rosa gefärbte Krystalle ausgeschieden. Sie wurden auf dem Thonteller getrocknet. Ein qualitativer Versuch zeigte die Anwesenheit von Chlor und Phosphor; die Krystalle wurden deshalb, um das jedenfalls nur als Verunreinigung vorhandene Chlor zu entfernen, in Wasser gelöst und so oft unter Ersatz des verdampfenden Wassers eingedampft, bis die Lösung chlorfrei geworden war. Die sich darauf nach einiger Zeit ausscheidenden Krystalle wurden aus Aether umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt war 109—110°, Chlor und auch Phosphor konnte nicht mehr nachgewiesen werden. Bei näherer Untersuchung erwiesen sie sich als unverändertes Resorcin. Die erwartete Säure hatte sich also nicht gebildet, sondern die Reaction war nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4\begin{matrix}OPOCl_2\\OPOCl_2\end{matrix} + 6H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 4HCl + 2PO_4H_3.$$

III. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Hydrochinon.

Bei gewöhnlicher Temperatur reagirt Phosphortrichlorid nicht mit Hydrochinon. Erst bei 65° beginnt eine Entwickelung von Salzsäuregas unter langsamem Auflösen des Hydrochinons, ohne dass sich die Lösung färbt.

Es wurden nun 25 g Hydrochinon mit 250 g Phosphortrichlorid in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben zehn Stunden lang im Sandbade erhitzt. Das überschüssig zugefügte Phosphortrichlorid wurde darauf möglichst vollständig abdestillirt. Es hinterblieb im Kolben eine schwach gelblich gefärbte rauchende ölige Flüssigkeit, welche nun

weiter der fractionirten Destillation im Vaccum unterworfen wurde. Bei 200° und 65 mm Druck ging dann fast constant eine klare lichtbrechende Flüssigkeit über, die ich für das Di-o-Chlorphosphin des Hydrochinons halten konnte.

Verschiedene Chlorbestimmungen, die nach dem Zersetzen der Substanz mit Natronlauge vorgenommen wurden, gaben keine übereinstimmenden Resultate. Ich glühte deshalb die Substanz mit Aetzkalk.

0,2897 g Substanz gaben 0,5345 Ag Cl, entsprechend 45,63 % Chlor.

0,3621 g Substanz gaben 0,6683 Ag Cl, entsprechend 45,45 % Chlor.

0,3476 g Substanz gaben 0,6414 Ag Cl, entsprechend 45,62 % Chlor.

Die Phosphorbestimmungen lieferten folgende Resultate.

0,2640 g Substanz gaben 0,1929 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 20,37 P.

0,3168 g Substanz gaben 0,2302 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 20,26 % P.

0,3312 g Substanz gaben 0,2416 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 20,35 % P.

Berechnet:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_6	72	23,07 %			
H_4	4	1,28 „			
O_2	32	10,25 „			
P_2	62	19,87 „	20,37 %	20,26 %	20,35 %
Cl_4	142	45,50 „	45,63 „	45,45 „	45,60 „
	312.				

Die gefundenen Resultate führen zu der Verbindung $C_6H_4\begin{matrix}OP\,Cl_2\\OP\,Cl_2\end{matrix}$, dem Di-o-Chlorphosphin des Hydrochinons. Die Einwirkung des Phosphortrichlorids war nach folgender Formel erfolgt:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2PCl_3 = C_6H_4\begin{matrix}OP\,Cl_2\\OP\,Cl_2\end{matrix} + 2HCl.$$

Das Di-o-Chlorphosphin des Hydrochinons bildet eine klare lichtbrechende Flüssigkeit, die nach einiger Zeit oder durch Reiben mit einem Glasstabe sogleich zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei 65°. Sie sind sehr hygroskopisch. Geschmolzen und auf Filtrirpapier gegossen, leuchten sie im Dunkeln. Ihr Siedepunkt liegt bei 200° unter 65 mm Druck.

Mit Wasser zusammengebracht lösen sich die Krystalle unter Erwärmen zu einer klaren Flüssigkeit. Verschiedene Versuche hierbei, die dem Di-o-Chlorhposphin entsprechende Säure $C_6H_4\begin{matrix}OPO_2H_2\\OPO_2H_2\end{matrix}$ darzustellen, misslangen. Es bildete sich immer Hydrochinon zurück, indem gleichzeitig phosphorige Säure und Salzsäure entstanden.

$$C_6H_4\begin{matrix}OPCl_2\\OPCl_2\end{matrix} + 6H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2PO_3H_3 + 4HCl.$$

Ein anderer Versuch, direct das Natriumsalz der Säure zu bilden, indem ich das geschmolzene Di-o-Chlorphosphin mit Natronlauge zusammenbrachte, gelang nicht. Es bildete sich auch hier, der obigen Gleichung entsprechend, Hydrochinon zurück neben Chlornatrium und phosphorigsaurem Natrium.

IV. Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Hydrochinon.

Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich Hydrochinon in Phosphoroxychlorid mit schwach rother Färbung, ohne dass eine Gasentwickelung stattfindet. Die Einwirkung beginnt erst beim Erwärmen und lässt sich an den stark entweichenden Salzsäuredämpfen erkennen. In einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben wurden 40 g Hydrochinon mit 160 g Phosphoroxychlorid 12 Stunden lang auf dem Sandbade erhitzt. Um den Zutritt von Feuchtigkeit möglichst zu vermeiden, wurde das andere Ende des

Kühlers mit einem Chlorcalciumrohr vorschlossen. Das überschüssige Phosphoroxychlorid wurde abdestillirt; darauf die im Kolben zurückgebliebene roth gefärbte ölige Flüssigkeit noch heiss durch Glaswolle filtrirt und der Destillation im Vacuum unterworfen. Die zuerst übergehenden Antheile bestanden aus unverändertem Phosphoroxychlorid, weshalb die Vorlage häufig gewechselt wurde. Das Thermometer stieg beständig, bis bei 270° unter 70 mm constant ein klarer dickflüssiger Körper überging, der aber schon in der Abflussröhre des Fractionskolbens erstarrte und diese zu verstopfen drohte. Um mit der Destillation fortfahren zu können, war es nöthig, mit einer zweiten Flamme fortwährend die Röhrenwände zu erhitzen. Ich bekam so in der Vorlage einen weissen krystallinischen Körper, der sich der Gefässwand so stark angelegt hatte, dass der Kolben zerschlagen werden musste. Der Körper wurde im Mörser zerkleinert und möglichst schnell in ein gut schliessendes Gefäss gebracht. Ich konnte vermuthen, dass die neue Verbindung, analog der beim Resorcin mit Phosphoroxychlorid erhaltenen, ein Di-o-Oxychlorphosphin des Hydrochinons sei.

Die Chlor- und Phosphorbestimmungen wurden wie früher mit Aetzkalk ausgeführt.

0,1325 g Substanz gaben 0,2227 AgCl, entsprechend 41,50 %.

0,1766 g Substanz gaben 0,2969 AgCl, entsprechend 41,56 % Chlor.

0,1987 g Substanz gaben 0,3328 AgCl, entsprechend 41,36 %.

0,2230 g Substanz gaben 0,1436 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 17,98 % Phosphor.

0,3345 g Substanz gaben 0,2229 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 18,51 % Phosphor.

0,3902 g Substanz gaben 0,2576 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 18,42 % Phosphor.

Diese Resultate führen zu dem Körper $C_6H_4\begin{matrix}OPOCl_2\\OPOCl_2\end{matrix}$.

	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_6	72	20,93 %			
H_4	4	1,16 „			
O_4	64	18,60 „			
P_2	62	18,02 „	17,98 %	18,51 %	18,42 %
Cl_4	142	41,28 „	41,50 „	41,56 „	41,36 „
	344.				

Die Reaction war nach folgender Gleichung vor sich gegangen.

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2POCl_3 = C_6H_4\begin{matrix}OPOCl_2\\OPOCl_2\end{matrix} + 2HCl.$$

Das Di-o-Oxychlorphosphin bildet einen aus harten weissen Krystallen bestehenden Körper vom Schmelzpunkt 123°. Es siedet unter 70 mm Druck bei 270°. An der Luft zerfliesst es langsam unter Bildung von Salzsäuregas. In Wasser löst es sich allmählich, schnell beim Kochen, verhält sich also gegen Wasser wie die isomere Verbindung des Resorcins, indem es sich damit zu Phosphorsäure und Hydrochinon zersetzt.

$$C_6H_4\begin{matrix}OPOCl_2\\OPOCl_2\end{matrix} + 6H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2PO_4H_3 + 4HCl.$$

V. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Brenzcatechin.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist Brenzcatechin in Phosphortrichlorid mit röthlicher Farbe löslich. Erst wenn man die Lösung auf 60—70° erwärmt hat, beginnt Salzsäure zu entweichen.

20 g Brenzcatechin wurden mit 200 g Phosphortrichlorid in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben 12 Stunden lang im Sandbade erhitzt. Es bildete sich hierbei allmählich im Kolben eine der Wand anhaftende

klebrige farblose Masse, die die Ausbeute erheblich verringerte. Ein Versuch auf die Reinheit des verwandten Phosphortrichlorids überzeugte mich, dass von 100 g käuflichen Phosphortrichlorids nur 60—70 g den richtigen Siedepunkt besassen. Abgesehen von etwa 10 g Vorlauf blieb eine dunkelbraune dicke Flüssigkeit im Rückstand. Wurde dieses frisch destillirte Phosphortrichlorid angewandt, so unterblieb die Bildung der erwähnten klebrigen Masse, und dementsprechend war auch die Ausbeute eine grössere. Nachdem das überschüssige Phosphortrichlorid entfernt war, wurde die Destillation im Vacuum fortgesetzt. Bei 65 mm Druck und 140° ging ein Theil als klare Flüssigkeit über. Das Thermometer stieg nun fortwährend. Die Vorlage wurde desshalb gewechselt, und das Thermometer musste entfernt werden. Als zweites Product erhielt ich eine dicke, gelblich gefärbte Flüssigkeit, während im Kolben fast kein Rückstand blieb. Beide Körper wurden durch nochmaliges Fractioniren gereinigt.

Die Einwirkung des Phosphortrichlorid war hier also in ganz anderer Weise erfolgt, wie beim Resorcin und Hydrochinon. Aus der benachbarten Stellung der beiden OH-Gruppen konnte von vorneherein geschlossen werden, dass die Reaction in anderer Weise verlaufen würde, und bezüglich der neu entstehenden Körper war anzunehmen, dass sich hier neben einer secundären auch eine neutrale Verbindung bilden würde nach folgenden Formeln:

$$\text{I.}\quad C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + PCl_3 = C_6H_4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>PCl + 2HCl.$$

$$\text{II.}\quad \left(C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right)_3 + 2PCl_3 = \left(C_6H_4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3 P_2 + 6HCl.$$

Durch vorausgehende qualitative Analysen konnte ich nachweisen, dass der bei der Destillation zuerst übergehende Körper die secundäre Verbindung darstellte, während in dem dickflüssigen, zuletzt Uebergehenden kein Chlor nachzuweisen war, er also der neutralen Verbindung entsprach.

Zuerst untersuchte ich die secundäre Verbindung:

0,3771 g Substanz gaben 0,3192 Ag Cl, entsprechend 20,29 % Chlor.

0,4187 g Substanz gaben 0,3454 Ag Cl, entsprechend 20,42 % Chlor,

0,4131 g Substanz gaben 0,3407 Ag Cl, entsprechend 20,23 % Chlor.

0,1943 g Substanz gaben 0,1258 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 18,06 % Phosphor.

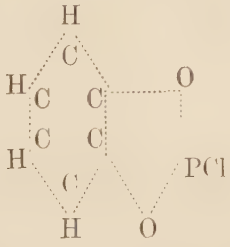
0,2428 g Substanz gaben 0,1596 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 18,32 % Phosphor.

0,2590 g Substanz gaben 0,1665 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 17,95 % Phosphor.

Die Kohlenwasserstoffbestimmungen wurden im geschlossenen Rohr ausgeführt.

	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_6	72	41,26 %	40,92 %	40,74 %	41,13 %
H_4	4	2,29 „	2,63 „	2,61 „	2,50 „
O_2	32	18,33 „			
P	31	17,76 „	18,06 „	18,32 „	17,95 „
Cl	35,5	20,34 „	20,29 „	20,42 „	20,23 „
	174,5.				

Die gefundenen Resultate entsprechen ganz dem secundären o-Chlorphosphin mit der Formel $C_6H_4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>PCl$, die sich graphisch wie folgt darstellen lässt.



Das secundäre o-Chlorphosphin bildet eine klare

lichtbrechende Flüssigkeit, die nach einiger Zeit oder beim Reiben mit dem Glasstabe sogleich zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Krystalle schmelzen bei 30°. Sie sind sehr hygroskopisch. Mit Wasser reagiren sie energisch unter Wärmeentwickelung.

Verschiedene Versuche, durch die Einwirkung von Wasser die Verbindung $C_6H_4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>PO\,H$ darzustellen, misslangen. Die nach dem Verdunsten erhaltenen Krystalle erwiesen sich immer als Brenzcatechin. Die Rückbildung konnte nach folgender Formel erfolgt sein:

$$C_6H_4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>PCl+3H_2O=C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}+HCl+PO_3H_3.$$

Wie schon oben festgestellt, war der als zweites Einwirkungsproduct erhaltene neutrale Körper chlorfrei und kam ihm die Formel $(C_6H_4O_2)_3P_2$ zu.

Die Phosphorbestimmungen lieferten folgende Resultate.

0,1947 g Substanz gaben 0,1189 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 16,53 % Phosphor.

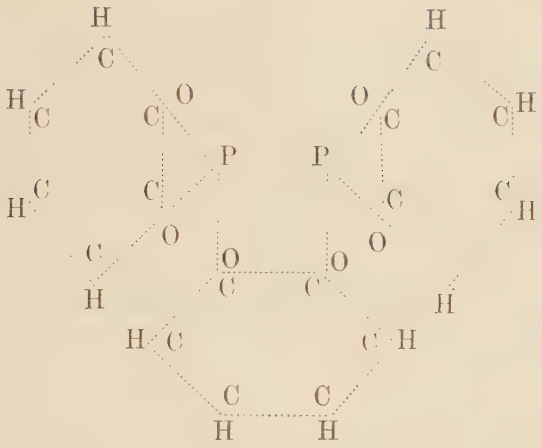
0,2432 g Substanz gaben 0,1597 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 16,48 % Phosphor.

0,1060 g Substanz gaben 0,0624 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 16,41 % Phosphor.

Die Verbrennungen, im geschlossenen Rohr ausgeführt, gaben folgende Zahlen.

	Berechnet:			Gefunden:		
				I.	II.	III.
C_{18}	212	55,95 %		55,65 %	55,72 %	55,69 %
H_{12}	12	3,10 „		3,38 „	3,42 „	3,29 „
O_6	96	24,87 „				
P_2	62	16,06 „		16,53 „	16,48 „	16,41 „
	386.					

Durch die gefundenen Zahlen wird also bestätigt, dass die neutrale Verbindung oder das tertiäre o-Phosphin des Brenzcatechins entstanden war. Die Formel $(C_6H_4O_2)_3P_2$ lässt sich wie folgt graphisch darstellen:



Das tertiäre Brenzcatechin-o-Phosphin bildet eine gelblich grün gefärbte ölige Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,353 bei 15°. Es hat neutrale Reaction. Der Geruch ist schwach phosphorartig. In heissem Wasser löst es sich ohne Reaction zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit. Nach dem Verdampfen scheiden sich Krystalle von Brenzcatechin aus. Die Zersetzung der tertiären Verbindung mit Wasser würde in folgender Weise erfolgen.

$$(C_6H_4O_3)_3P_2 + 6H_2O = 3\left(C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right) + 2PO_3H_3.$$

VI. Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Brenzcatechin.

In der Kälte wird Brenzcatechin von Phosphoroxychlorid unter Rothfärbung gelöst, ohne dass eine Reaction eintritt. Diese, an der lebhaften Salzsäureentwickelung zu erkennen, beginnt bei 80°. 20 g Brenzcatechin wurden mit 200 g Phosphoroxychlorid in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 12 Stunden lang im Sandbade erhitzt. Das Ende des Kühlers wurde mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen. Da nach der angegebenen Zeit noch ziemlich viel Salzsäure entwickelt wurde, liess ich noch 6 Stunden

einwirken. Das Reactionsgemisch hatte sich roth gefärbt und bildete eine dicke Flüssigkeit, während sich am Rande des Kolbens krystallinische Krusten abgesetzt hatten. Beim Erkalten erstarrte der ganze Inhalt des Kolbens, er wurde desshalb noch warm durch Glaswolle in einen Fractionskolben filtrirt. Die im Kolben zurückgebliebenen Krystalle wurden von Neuem längere Zeit mit Phosphoroxychlorid behandelt, bis sie sich gelöst hatten, und diese Lösung gleichfalls in den Fractionskolben filtrirt. Das überschüssige Phosphoroxychlorid wurde dann entfernt und die Destillation im Vacuum fortgesetzt. Zuerst geht unverändertes Phosphoroxychlorid über, dann stieg das Thermometer constant und musste entfernt werden. Schliesslich ging ein sehr dickflüssiger gelblicher Körper über. Um eine Verstopfung zu verhüten, musste die Abflussröhre des Fractionskolbens fortwährend mit einer zweiten Flamme erhitzt werden. Das Destillat ergab noch eine deutliche Chlorreaction, es wurde deshalb nochmals fractionirt. Schon die dickflüssige Consistenz liess mich vermuthen, dass sich hier das dem tertiären o-Phosphin entsprechende, tertiäre o-Oxyphosphin des Brenzcatechins gebildet hatte, zumal der enstandene Körper chlorfrei war. Die Reaction musste dann in folgender Weise verlaufen sein:

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right)_3 + 2POCl_3 = \left(C_6H_4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)_3(PO)_2 + 6HCl.$$

Die Phosphorbestimmungen wurden wie früher mit Aetzkalk ausgeführt.

0,2172 g Substanz gaben 0,1205 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 15,47 % Phosphor.

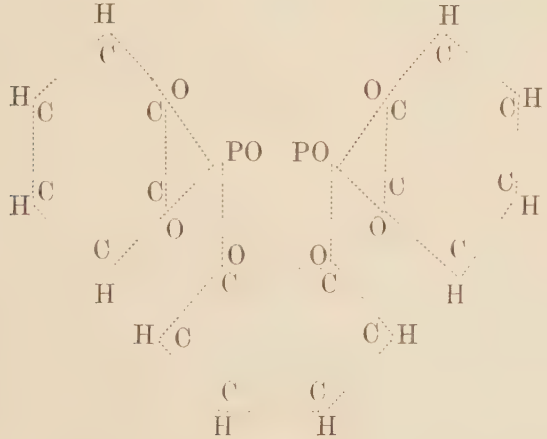
0,4251 g Substanz gaben 0,2369 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 15,31 % Phosphor.

0,3308 g Substanz gaben 0,1807 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 15,23 % Phosphor.

Die Kohlenwasserstoffbestimmungen führte ich im geschlossenen Rohre aus.

	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{18}	216	51,67 %	52,13 %	51,98 %	51,84 %
H_{12}	12	2,87 „	3,31 „	3,26 „	3,36 „
O_8	128	30,62 „			
P_2	62	14,83 „	15,47 „	15,31 „	15,23 „
	418.				

Die gefundenen Zahlen entsprechen ganz dem tertiären o-Oxyphosphin des Brenzcatechins von der Formel $(C_6H_4O_2)_3(PO_2)_2$



Das tertiäre Benzcatechin o-Oxyphosphin ist eine harzige, gelblich gefärbte Masse. Beim Erwärmen verflüssigt es sich und lässt sich ohne Zersetzung destilliren. Es riecht schwach nach Phosphor. In kaltem Wasser ist es unlöslich, löslich in kochendem Wasser. Die nach dem Abdampfen der Lösung zurückbleibenden Krystalle bestehen aus Brenzcatechin. Die Rückbildung des Brenzcatechins wird nach folgender Formel verlaufen:

$$(C_6H_4O_2)_3(PO)_2 + 6H_2 = C_6H_4\overset{H}{\underset{OH}{}} + 2PO_4H_3.$$

Auffallen musste, dass sich bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid wohl eine tertiäre Verbindung gebildet hatte, dagegen der secundäre Körper nicht entstanden

war, obgleich ich bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Brenzcatechin die Erfahrung machte, dass sich beide Körper in fast gleichen Mengen bilden, ja sogar sich mehr secundäres o-Chlorphosphin gebildet hatte, wie das neutrale o-Phosphin. Ich schloss daraus, dass zwei Moleküle der secundären Verbindung mit einem Molekül unveränderten Brenzcatechins zusammenträten und unter Austritt von Salzsäure der tertiäre Körper entstände.

$$(C_6H_4\overset{O}{\underset{O}{>}}PCl)_2 + C_6H_4\overset{OH}{\underset{OH}{}} = (C_6H_4O_2)_3P_2 + 2HCl.$$

Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid konnte ja aber in anderer Richtung verlaufen, indem sich hier zuerst die tertiäre und aus dieser mit neuem Phosphoroxychlorid die secundäre Verbindung bilden konnte:

$$(C_6H_4O_2)(PO)_2 + POCl_3 = (C_6H_4\overset{O}{\underset{O}{>}}POCl)_3.$$

Ein Versuch hierauf hin bestätigte diese Annahme. Ich erhitzte dazu das tertiäre Brenzcatechin-o-Phosphin mit Phosphoroxychlorid im Ueberschuss einige Stunden lang auf dem Sandbade. Das überschüssige Phosphoroxychlorid wurde abdestillirt, und der Rückstand, welcher eine dunkle Färbung angenommen hatte, wurde im Vacuum fractionirt. Bei 162° und 55 mm ging dann ein klarer leichtflüssiger Körper über, der in der Vorlage zu weissen Krystallnadeln erstarrte.

0,2036 g Substanz gaben 0,1522 AgCl, entsprechend 18,46 % Chlor.

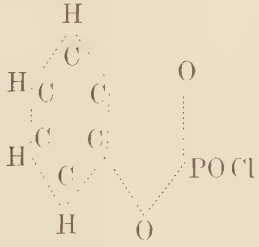
0,2714 g Substanz gaben 0,2069 AgCl, entsprechend 18,82 % Chlor.

0,3258 g Substanz gaben 0,1937 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 16,57 % Phosphor.

0,3603 g Substanz gaben 0,2130 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 16,48 % P.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_6	72	37,79 %	37,53	37,48
H_4	4	2, 1 „	2,31	2,38
O_3	48	25,19 „		
P	31	16,26 „	16,57	16,48
Cl	35,5	18,63 „	18,46	18,82
	100,5.			

Durch die erhaltenen Resultate wurde die Verbindung $C_6H_4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>PO\,Cl$ bestätigt. Die Formel lässt sich durch folgendes Schema darstellen.



Das secundäre Brenzcatechin o-Oxychlor-Phosphin krystallisirt in feinen Nadeln, die bei 35 ° schmelzen und unter 55 mm Druck bei 162 ° sieden. Sie sind äusserst hygroskopisch und reagiren mit Wasser heftig unter Erwärmung. Ein Versuch, die entsprechende Säure zu erhalten, misslang, da die aus der wässrigen Lösung sich ausscheidenden Krystalle aus Brenzcatechin bestanden. Die Rückbildung des Brenzcatechins erfolgt nach folgender Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>PO\,Cl + 3H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + H\,Cl + PO_4H_3.$$

VII. Einwirkung von Aethylalkohol auf das Di-o-Oxychlorphosphin des Resorcins und Hydrochinons.

Es war zu erwarten, dass sich durch Einwirkung von Alkohol die dem Di-o-Oxychlorphosphinen entsprechenden Ester bilden würden, entsprechend folgender Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix}OPCl_2\\OPCl_2\end{matrix} + 4C_2H_5OH = C_6H_4\begin{matrix}OPO(OC_2H_5)_2\\OPO(OC_2H_5)_2\end{matrix} + 4HCl.$$

Bei den Vorversuchen fand sich, dass das Resorcin-Di-o-Oxychlorphosphin schon in der Kälte reagirt, während beim Hydrochinon-Di-o-Oxychlorphosphin der Alkohol vorher auf 50—60° erwärmt werden musste.

Ich liess nun zuerst Resorcin-Di-o-Oxychlorphosphin einwirken, indem ich es tropfenweise in Alkohol brachte. Das Gemisch erwärmte sich stark und musste gekühlt werden. Die entstandene klare Flüssigkeit versetzte ich nach dem Erkalten mit viel Wasser. Am Boden des Gefässes setzte sich dann eine ölige schwach rosa gefärbte Schicht, der Ester ab, die ich mittelst Scheidetrichter von der obenstehenden Flüssigkeit trennte. Der Ester hatte einen angenehmen aromatischen Geruch. Um ihn von noch anhaftender Salzsäure zu befreien, wurde er mit Wasser ausgeschüttelt. Beim Schütteln nahm die vorhandene Menge mehr und mehr ab, so dass sich schliesslich alles gelöst hatte. Ein Versuch, durch Behandeln des Wassers mit Aether den Ester zurückzuerhalten, misslang, da der Aether nach dem Verdunsten keinen Rückstand hinterliess. Wurde dagegen die wässrige Lösung eingedampft, so schied sich eine geringe Menge eines sauer reagirenden Oeles ab. Es war also wohl der saure Ester entstanden.

$$C_6H_4\begin{matrix}OPO(OC_2H_5)_2\\OPO(OC_2H_5)_2\end{matrix} + 2H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OPO\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}\\OPO\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}\end{matrix} + 2C_2H_5OH.$$

Leider war die entstandene Menge zur Analyse zu gering.

Nach der gewonnenen Erfahrung konnte die Darstellung des neutralen Esters vielleicht gelingen, wenn die Gegenwart von Wasser ausgeschlossen blieb. Ich brachte desshalb wasserfreien Alkohol im Ueberschuss mit der entsprechenden Menge des Di-o-Oxychlorphosphins von

Resorcin in einem gut gekühlten Gefässe zusammen. Das Reactionsproduct wurde dann im Schälchen in einen luftverdünnten Exsiccator gebracht und zuerst über Schwefelsäure, darauf einige Tage über Chlorcalcium und Aetzkalk getrocknet. Nach acht bis zehn Tagen war Salzsäure nicht mehr nachzuweisen. Eine vorläufige Kohlenwasserstoffbestimmung ergab zu wenig Kohlenstoff. Ein Versuch, durch Destillation im Vacuum den Ester rein zu erhalten, misslang, da hierbei eine theilweise Zersetzung stattzufinden schien. Das Reactionsproduct wurde deshalb im Exsiccator belassen und von 8 zu 8 Tagen Analysen ausgeführt.

	Berechnet:		Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{14}	168	43,97 %	42,46	42,83	43,12
H_{24}	24	6,28 „	6,86	6,59	6,38
O_8	128	33,50 „			
P_2	62	16,23 „	16,84	—	16,29
	382.				

Diese Zahlen führen zu dem Ester von der Formel $C_6H_4\begin{matrix}OPO(OC_2H_5)_2\\OPO(OC_2H_5)_2\end{matrix}$.

Der Resorcin-Di-o-Phosphorsäureäthylester bildet einen syrupdicken, gelbbraun gefärbten Körper von schwach esterartigem Geruch und neutraler Reaction.

Durch Verseifen des Esters musste ich zu der entsprechenden Säure gelangen, indessen findet hier schon beim Behandeln mit Wasser eine Reaction in der Weise statt, dass sich zuerst der saure Ester bildet und dieser mit mehr Wasser Resorcin zurückbildet neben Phosphorsäure.

$$\text{I.}\quad C_6H_4\begin{matrix}OPO(OC_2H_5)_2\\OPO(OC_2H_5)_2\end{matrix} + 2H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OPO<\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}\\OPO<\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}\end{matrix} + 2C_2H_5OH.$$

$$\text{II. } C_6H_4\begin{matrix}OPO<\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}\\OPO<\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}\end{matrix}+4H_2O=C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}+$$

$$2C_2H_5OH+2PO_4H_3.$$

Wie anfangs erwähnt, reagirt das Hydrochinon-Di-o-Oxychlorphosphin nur beim Erwärmen mit Alkohol. Das erhaltene Reactionsproduct wurde nun gleichfalls im luftverdünnten Exsiccator erst über Schwefelsäure und darauf über Chlorcalcium und Natronkalk getrocknet. Die nach etwa 3 Wochen angestellten Analysen lieferten folgende Resultate:

		Berechnet:	Gefunden:	
			I.	II.
C_{14}	168	43,97 %	42,34 %	43,25 %
H_{24}	24	6,28 „	6,82 „	6,58 „
O_8	128	33,50 „		
P_2	62	16,23 „	15,96 „	16,36 „
	382.			

Die gefundenen Zahlen bestätigen eine Verbindung von der Formel $C_6H_4\begin{matrix}OPO(OC_2H_5)_2\\OPO(OC_2H_5)_2\end{matrix}$.

Der Hydrochinon-Di-o Phosphorsäureäthylester ist eine dicke gelblich gefärbte Flüssigkeit von schwach esterartigem Geruch und neutraler Reaction. In Wasser löst er sich vollständig und wird auch durch viel Wasser nicht ausgefällt. Ich versuchte, den Ester durch Destillation im Vacuum zu reinigen und erhielt hierbei eine klare, wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlich an Kreosol erinnerndem Geruch. Sie löst sich nicht in Wasser; destillirt man sie mit Wasser, so bilden sich in der Vorlage krystallinische, sich fettig anfühlende Blättchen an, von stark anisartigem Geruch. Sie wurden einigemale mit Aether umkrystallisirt und schmolzen bei 65–66°. Beim Erhitzen verflüchtigen sie sich vollständig. Chlor und Phosphor war nicht nachzuweisen. Die Verbindung zeigte demnach alle Eigenschaften

des Diäthyläthers des Hydrochinons und konnte dieser Körper nach folgender Reaction entstanden sein:

$$C_6H_4\begin{matrix}OPO(OC_2H_5)_2\\OPO(OC_2H_5)_2\end{matrix} + 4H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2C_2H_5OH + 2PO_4H_3.$$

Das secundäre o-Oxychlorphosphin des Brenzcatechin schien, wie Vorversuche bestätigten, in ähnlicher Weise mit Alkohol zu reagiren, doch musste wegen der nur vorhandenen geringen Menge des Körpers von einer weiteren Untersuchung abgesehen werden.

Ein Versuch, durch Verwendung von Phenol einen krystallinischen Ester zu erhalten, hatte nur negatives Resultat.

VIII. Einwirkung von Chlor auf die Di-o-Chlorphosphine des Resorcins und Hydrochinons.

Den allgemeinen Eigenschaften der Chlorphosphine entsprechend, musste angenommen werden, dass sich bei der Einwirkung von Chlor an jedes Phosphoratom noch zwei weitere Chloratome anlagern würden, so dass aus der Verbindung $C_6H_4\begin{matrix}OPCl_2\\OPCl_2\end{matrix}$ entstände $C_6H_4\begin{matrix}OPCl_4\\OPCl_4\end{matrix}$.

Um zu diesem Körper zu gelangen, liess ich mit Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas in ein Gefäss strömen, auf dessen Boden sich das Chlorid befand. Die Gefässöffnung war mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen und die andere Oeffnung mit einem Chlorcalciumrohr verbunden, um die Luftfeuchtigkeit abzuhalten. Die Einwirkung beginnt bald und lässt sich leicht an der auftretenden Erwärmung erkennen. Um eine stärkere Erwärmung zu verhüten, wurde mit kaltem Wasser gut gekühlt.

Nach etwa einstündigem Einleiten von Chlor hatte sich ein gelblich weisser fester Körper gebildet.

Das Chlor wurde darauf durch Einleiten von trockener Kohlensäure vertrieben und der Körper möglichst schnell in den Exsiccator gebracht.

Die so von den Di-o-Chlorphosphinen des Resorcins und Hydrochinons erhaltenen Producte von gelblich weisser Farbe waren amorph, rauchten stark an der Luft und erwiesen sich als sehr hygroskopisch. Mit Wasser reagirten sie explosionsartig. Es entwickelten sich hierbei nach Phosphor und Salzsäure riechende Dämpfe, während sich ein aus weissen käsigen Flocken bestehender Niederschlag abschied. Dieser löste sich weder beim Kochen mit Wasser noch Alkohol, nur bei längerer Einwirkung von kochender Natronlauge fand eine Lösung statt. Diese alkalische Lösung schied nach dem Erkalten und Ansäuern nicht aus.

Die Chlorbestimmungen ergaben Resultate, welche nicht mit den nach oben angegebenen Formeln berechneten übereinstimmten; auch die gleichzeitig festgestellten Gewichtszunahmen entsprachen weniger einem Additionsproduct als einem Substitutionsproduct, und zwar schien der entstandene Körper je nach der Dauer der Chlorirung ein Mono- oder Di-Substitutionsproduct zu sein. Die übrigen Wasserstoffatome zu substituiren, gelang mir trotz mehrfacher Versuche nicht.

Vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir jederzeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Rostock, im Juni 1894.